

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/024982 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10117

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. September 2002 (10.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 45 453.8 14. September 2001 (14.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Brüh-
ler Strasse 60, 50389 Wesseling (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram
[IR/DE]; Rossinistrasse 12, 67061 Ludwigshafen (DE).
NIFANT'EV, Ilya [RU/RU]; 26 Bakinskikh komissarov
Str. 12/3, appt. 60, Moscow, 117526 (RU).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MONOCYCLOPENTADIENYL COMPLEXES COMPRISING A CONDENSED HETEROCYCLE

(54) Bezeichnung: MONOCYCLOPENTADIENYLKOMPLEXE MIT EINEM KONDENSIERTEN HETEROCYCLUS

(57) Abstract: The invention relates to monocyclopentadienyl complexes comprising a cyclopentadienyl system, which contains at least one condensed heterocycle and at least one neutral donor and to a catalyst system containing at least one of said monocyclopentadienyl complexes. The invention also relates to the use of the catalyst system for the polymerisation or copolymerisation of olefins, to a method for producing polyolefins by the polymerisation or copolymerisation of olefins in the presence of the catalyst system and to polymers obtained in this manner.

(57) Zusammenfassung: Monocyclopentadienylkomplexe mit einem Cyclopentadienyl-System, welches mindestens einen kondensierten Heterocyclus und mindestens einen neutralen Donor enthält, ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

WO 03/024982 A1

Monocyclopentadienylkomplexe mit einem kondensierten Heterocyclus

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Monocyclopentadienylkomplexe, wobei das Cyclopentadienyl-System mindestens einem kondensierten Heterocyclus und mindestens einen neutralen Donor enthält und ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem einheitlichen Comonomereinbau. Ausser Bis(cyclopentadienyl)verbindungen werden auch sogenannte „constrained geometry“ Katalysatoren eingesetzt. Dies sind zumeist Titankomplexe in der Oxidationsstufe 4 mit nur einem Cyclopentadienylsystem, wobei dieses über eine Brücke mit einem anionischen Amid verbunden ist, das ebenfalls an das Titanzentrum gebunden ist.

In der WO 98/22486 sind Bis(cyclopentadienyl)komplexe beschrieben, in denen eines oder beide der Cyclopentadienylsysteme ein oder mehrere ankondensierte Heterocyclen enthält.

Die WO98/37106 offenbart Katalysatorsysteme enthaltend Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Cyclopentadienylliganden mit ankondensiertem Heterocyclus und einem weiteren Cyclopentadienyl Liganden oder anionischem Donor.

Fu et al. in J. Org. Chem. 1996, 61, 7230-7231 beschreiben Ferrocenkomplexe, worin einer der Cyclopentadienylringe einen ankondensierten Pyridinring enthält.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde weitere Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Cyclopentadienylliganden mit ankondensiertem Heterocyclus zu finden, die für die Polymerisation von Olefinen geeignet sind.

Demgemäß wurde ein Monocyclopentadienylkomplex gefunden, welcher folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $(\text{HCp})_n\text{M}$ enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

HCp ein Cyclopentadienyl-System mit mindestens einem kondensierten Heterocyclus

Y ein an HCp gebundener Substituent, enthaltend mindestens einen neutralen Donor,
5 welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält

M ein Metall der Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems

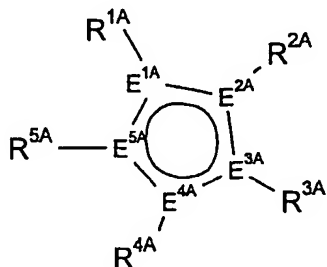
n 1, 2 oder 3
10

Weiterhin wurden ein Katalysatorsystem enthaltend die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und daraus erhältliche Polymere gefunden.
15

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe enthalten als Strukturelement (HCp)Y_nM, wobei die Variablen die obige Bedeutung besitzen. An das Metallatom M können daher durchaus noch weitere Liganden gebunden sein. Die Anzahl weiterer Liganden hängt beispielsweise von der Oxidationsstufe des Metallatoms ab. Als Liganden kommen nicht weitere Cyclopentadienyl-Systeme in Frage. Geeignet sind mono- und dianionische Liganden wie sie beispielsweise für X beschrieben sind. Zusätzlich können auch noch Lewisbasen wie beispielsweise Amine, Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, Sulfide oder Phosphine an das Metallzentrum M gebunden sein.
20

25 HCp ist ein Cyclopentadienyl-System mit mindestens einem kondensierten Heterocyclus. Als Cyclopentadienyl gilt im folgenden ein C₅-Ringsystem mit 6 π-Elektronen, wobei eines der Kohlenstoffatome auch durch Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Phosphor ersetzt sein kann. Bevorzugt sind eine C₅-Ringsystem ohne Ersatz durch ein Heteroatom verwendet. An dieses Cyclopentadienyl-Grundgerüst ist mindestens ein Heterocyclus ankondensiert, welcher mindestens ein Atom der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems enthält. Ankondensiert bedeutet hierin, dass der Heterocyclus und das Cyclopentadienylgerüst zwei Atome, bevorzugt Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Bevorzugt sind Cyclopentadienylsysteme HCp der Formel (F-I)
30

35



(F-I)

40

worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

- 5 $E^{1A}-E^{5A}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Phosphor
- 10 $R^{1A}-R^{5A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{6A}_3 , wobei die organischen Reste $R^{1A}-R^{5A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{5A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, mit der Bedingung, dass mindestens zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{5A}$ zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus den Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält und ein $R^{1A}-R^{5A}$ gleich Y sein kann und
- 15 R^{6A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{6A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

- 20 In bevorzugten Cyclopentadienylsystemen HCp sind alle E^{1A} bis E^{5A} Kohlenstoff.

- Mindestens zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{5A}$ bilden einen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus den Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Schwefel enthält. Bevorzugt sind
- 25 Heterocyclen mit einer Ringgrösse von 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für 5-Ring Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, 3-Isotiazol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind Pyridin, Phosphabenzol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin oder 1,2,3-Triazin. Die 5-Ring und 6-Ring Heterocyclen können hierbei auch durch C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein.
- 30 Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind Indol, Indazol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzothiazol, Benzoxazol oder Benzimidazol. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind Chroman, Benzopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, 1,10-Phenanthrolin oder Chinolizin. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1. Auflage, VEB, Weinheim 1979
- 40 entnommen. Die Heterocyclen sind mit dem Cyclopentadienyl-Grundgerüst bevorzugt über eine

C-C-Doppelbindung des Heterocyclus kondensiert. Heterocyclen mit einem Heteroatom sind bevorzugt 2,3- oder b- annelliert.

Durch die Variation der Substituenten R^{1A} - R^{5A} , welche nicht den Heterocyclus aufbauen, kann ebenfalls Einfluss auf das Polymerisationsverhalten und die Löslichkeit der erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe genommen werden. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluss nehmen können, lässt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^{1A} bis R^{5A} kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^{1A} - R^{5A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{1A} bis R^{5A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^{1A} - R^{5A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^{6A}_3 kommen für R^{6A} die gleichen Reste, wie oben für R^{1A} - R^{5A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{6A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt Reste R^{1A} - R^{5A} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Des weiteren sind auch solche Verbindungen bevorzugt in denen zusätzlich zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{5A} ein cyclisches kondensiertes Ringsystem ausbilden, also zusammen mit dem E^{1A} - E^{5A} -, bevorzugt C_5 -Cyclopentadienyl-Grundgerüst

z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden.

Cyclopentadienylsystemen HCp mit einem kondensierten Heterocyclus sind beispielsweise Thia-
 5 pentalen, 2-Methylthiapentalen, 2-Ethylthiapentalen, 2-Isopropylthiapentalen, 2-n-Butylthiapentalen, 2-tert.-Butylthiapentalen, 2-Trimethylsilylthiapentalen, 2-Phenylthiapentalen, 2-Naphthylthiapentalen, 3-Methylthiopentalen, 4-Phenyl-2,6-dimethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diisopropyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-n-butyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-trimethylsilyl-1-thiopentalen, Azapentalen, 2-Methylazapentalen, 2-Ethylazapentalen, 2-Isopropylazapentalen, 2-n-Butylazapentalen, 2-Trimethylsilylazapentalen, 2-Phenylazapentalen, 2-Naphthylazapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-azapentalen, 1-tert.-Butyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, Oxapentalen, Phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-phosphapentalen, 1-Methyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-tert.-Butyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 7-Cyclopenta[1,2]thiophen[3,4]-cyclopentadiene oder 7-Cyclopenta[1,2]pyrrol[3,4]cyclopentadiene.

20 In weiteren bevorzugten Cyclopentadienylsystemen HCp bilden vier der Reste R^{1A} - R^{5A} , also zweimal je zwei vicinale Reste zusammen, zwei Heterocyclen aus. Die heterocyclischen Systeme sind gleich wie weiter oben näher ausgeführt. Cyclopentadienylsystemen HCp mit zwei kondensierten Heterocyclen sind beispielsweise 7-Cyclopentadithiophen, 7-Cyclopentadipyrrol oder 7-Cyclopentadiphosphol.

25 Die Synthese derartiger Cyclopentadienylsystemen HCp ist beispielsweise in der Eingangs erwähnten WO 98/22486 beschrieben. In "metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, sind von Ewen et al., S.150 ff weitere Synthesen von Cyclopentadienylsystemen HCp beschrieben.

30 Wie auch bei den Metallocenen können die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe chiral sein. So kann einerseits einer der Substituenten R^{1A} - R^{5A} des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber das Cyclopentadienylsystem HCp selbst kann enantiotop sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die
 35 Chiralität induziert wird (zum Formalismus der Chiralität bei Cyclopentadienylverbindungen siehe R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

Y ist ein an HCp gebundener Substituent, enthaltend mindestens einen neutralen Donor, welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält. Der Substituent Y kann dabei an
 40 das Cyclopentadienyl-Grundgerüst oder den Heterocyclus gebunden sein. Bevorzugt ist der Y an

das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden und ersetzt einen Substituenten R^{1A} - R^{5A} . Ganz besonders bevorzugt ist Y neben dem kondensierten Heterocyclus an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Ist also der heterocyclus in der 2,3-Position des Cyclopentadien-Grundgerüsts kondensiert, so sitzt Y bevorzugt in der 1- oder 4-Position Cyclopentadien-Grundgerüsts. Der Donor in Y kann dabei inter- oder intramolekular an das Metall M binden. Bevorzugt ist der Donor in Y intramolekular an M gebunden. Als Donor kommen neutrale funktionelle Gruppen, welche ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthalten, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, heterocyclische Ringsysteme in Betracht. Die Anbinsung von Y an den kann z.B. in Analogie zu M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 durchgeführt werden.

M ist ein Metall der Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems, bevorzugt der Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems, wie beispielsweise Scandium, Yttrium, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Molybdän, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram. Ganz besonders bevorzugt ist M Titan oder Chrom. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

20

Von den erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex sind solche der allgemeinen Formel $(HCp)YMX_k$ bevorzugt, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|---------------|---|
| 25 | HCp | ein Cyclopentadienyl-System mit mindestens einem kondensierten Heterocyclus |
| 30 | Y | ein an HCp gebundener Substituent, enthaltend mindestens einen neutralen Donor, welcher ein Atom der Gruppen 14 oder 15 des Periodensystems enthält |
| 35 | M | ein Metall der Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems |
| 40 | X | unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^1R^2 , OR^1 , SR^1 , SO_3R^1 , $OC(O)R^1$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen, |
| | R^1 - R^2 | unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^3_3 , wobei die organischen Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^1 - R^2 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, |

R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^3 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

5 k 1, 2, oder 3 ist.

Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für HCp und Y gelten auch für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe.

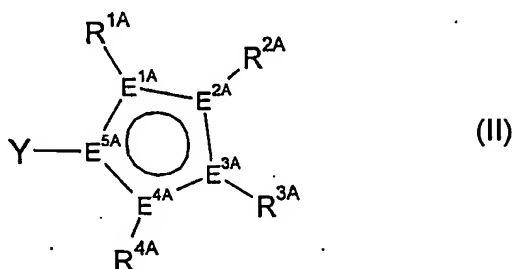
- 10 M ist ein Metall der Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems, bevorzugt der Gruppen 4, 5 oder 6 des Periodensystems, wie beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Molybdän, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram. Ganz besonders bevorzugt ist M Titan in der Oxidationsstufe 3 oder Chrom, insbesondere in der Oxidationsstufe 3 oder 4.
- 15 Die Liganden X ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Metallausgangsverbindungen, die zur Synthese der Monocyclopentadienylkomplexe verwendet werden, können aber auch nachträglich noch variiert werden. Als Liganden X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X
- 20 dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt werden.

- Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignete Li-
- 25 ganden X. Durch Variation der Reste R^1 und R^2 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Als C-organische Substituenten R^1 - R^2 kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -
- 30 Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Al-
- 35 kylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch R^1 mit R^2 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen
- 40 Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als

Si-organische Substituenten SiR^3_3 kommen für R^3 die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^2 näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^3 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^1 und R^2 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

Die Anzahl k der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M ab. Die Zahl k kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom, Molybdän und Wolfram liegen sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 oder +4 und Titankomplexe in der Oxidationsstufe +3 oder +4 verwendet.

In bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexen bilden das Cyclopentadienylsystem HCp und Y einen Liganden (HCp-Y) der Formel II:



Worin die Variablen Y, E^{1A} bis E^{5A} und R^{6A} die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und

R^{1A} - R^{4A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{6A}_3 , wobei die organischen Reste R^{1A} - R^{4A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, mit der Bedingung, dass mindestens zwei vicinale Reste

R^{1A} - R^{4A} zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus den Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält.

Für R^{1A} - R^{4A} gelten ebenfalls die weiter oben beschriebenen Ausführungen und die bevorzugten Ausführungsformen.

In besonders bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexen ist Y ein Substituent der allgemeinen Formel $-Z_m-A$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 Z eine divalente Brücke zwischen A und HCp
- A NR^4R^5 , PR^4R^5 , OR^4 , SR^4 oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem,
- 15 R^4 - R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^6_3 , wobei die organischen Reste R^4 - R^5 auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^4 - R^5 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 20 R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^6 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- m 1 ist, oder wenn A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 sein kann.
- 25

A kann z.B. zusammen mit der Brücke Z ein Amin, Ether, Thioether oder Phosphin bilden. A kann aber auch ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches, bevorzugt heteroaromatisches Ringsystem darstellen, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen

30

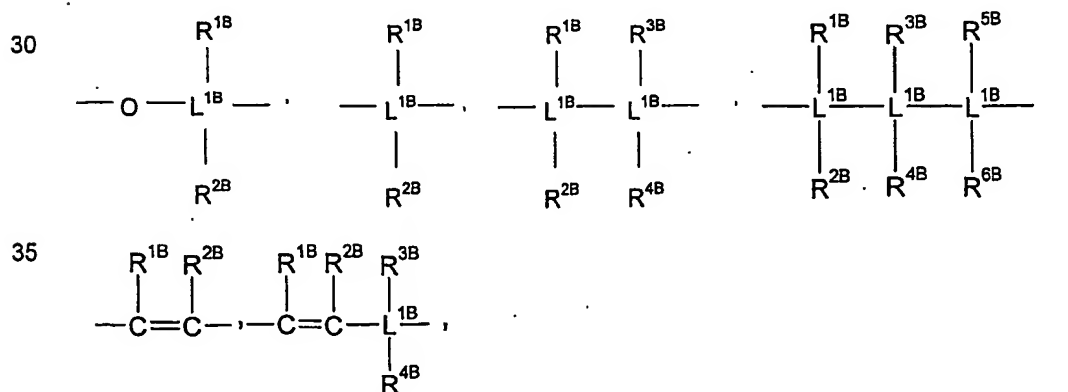
35

40

im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazolyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl. Von diesen heteroaromatischen Systemen sind besonders substituiertes und unsubstituiertes 2-Pyridyl und 8-Chinolyl bevorzugt.

Durch geeignete Wahl der Reste R^4 bis R^5 kann ebenfalls Einfluß auf die Aktivität des Katalysators und das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren genommen werden. Als Substituenten R^4 bis R^5 kommen die gleichen Reste, wie für R^1 - R^2 beschrieben in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei vicinale Reste R^4 bis R^5 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R^4 bis R^5 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Ebenfalls bevorzugt sind Strukturen in denen R^4 bis R^5 einen Heterocyclus mit dem sie tragenden Heteroatom bilden, wie Pyrrolidin oder Piperidin. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Die Verbrückung Z zwischen dem Cyclopentadienylsystem HCp und der funktionellen Gruppe A ist ein organisches Diradikal, bestehend aus Kohlenstoff und/oder Silizium Einheiten mit einer Kettenlänge von 1 bis 5. Z kann dabei an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst oder an den Heterocyclus gebunden sein. Bevorzugt ist Z and das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Durch eine Änderung der Verknüpfungslänge zwischen Cyclopentadienylsystem und Heteroatom-Donor A kann die Aktivität des Katalysators beeinflusst werden. Bevorzugte Z sind



= BR^{1B} , = $BNR^{1B}R^{2B}$, = AlR^{1B} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{1B} , = CO, = PR^{1B} oder = $P(O)R^{1B}$ ist,
wobei

- 5 R^{1B} - R^{6B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{7B}_3 , wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{6B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^{1B} - R^{6B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 10 R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

L^{1B} Kohlenstoff, Silicium oder Germanium, bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium ist,

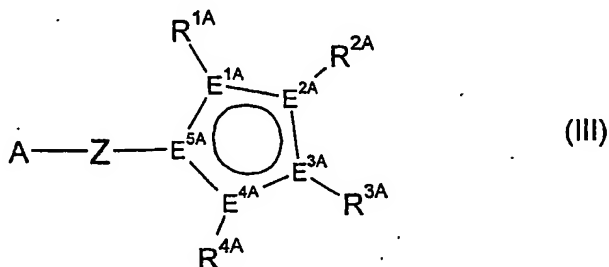
15

Als Substituenten R^{1B} bis R^{6B} kommen die gleichen Reste, wie für R^1 - R^2 beschrieben in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei geminale oder vicinale Reste R^{1B} bis R^{6B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R^{1B} bis R^{6B} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

20

- 25 In bevorzugten Monocyclopentadienylkomplex bilden das Cyclopentadienylsystem HCp und -Z-A- einen Liganden (Cp-Z-A) der Formel III:

30



35

Worin die Variablen A, Z, E^{1A} bis E^{5A} und R^{8A} die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und

40

R^{1A} - R^{4A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{8A}_3 ,

wobei die organischen Reste R^{1A} - R^{4A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, mit der Bedingung, dass mindestens zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus den Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält.

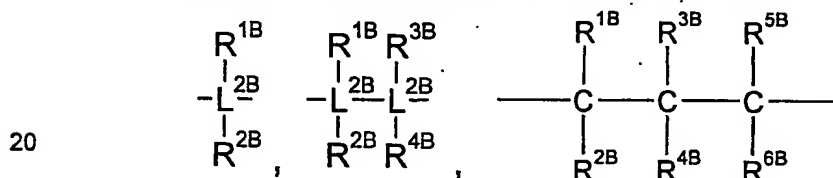
Für R^{1A} - R^{4A} gelten ebenfalls die weiter oben beschriebenen Ausführungen und die bevorzugten Ausführungsformen.

Unter diesen Monocyclopentadienylkomplexen sind besonders solche bevorzugt, worin

m 1 und

A NR^4R^5 , PR^4R^5 , OR^4 oder SR^4 , bevorzugt NR^4R^5 oder PR^4R^5 ist und

Z eine divalente Brücke ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

L^{2B} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

R^{1B} - R^{6B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{7B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{6B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{1B} - R^{6B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

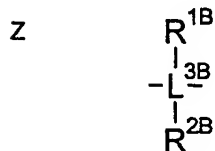
R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für R^{1B} - R^{7B} gelten auch für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe. Bevorzugt wegen der einfachen Darstellbarkeit ist die Kombination von Z gleich CH_2 , $SiMe_2$, $CH=CH$ oder 1,2-Phylen mit A gleich NR^4R^5 oder PR^4R^5 .

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Monocyclopentadienylkomplex, worin

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und

5



10 wobei

L^{3B} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

R^{1B} - R^{2B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{7B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{2B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^{1B} - R^{2B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

15

R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

20

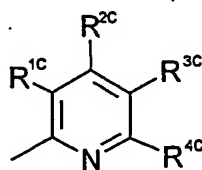
m 0 oder 1 ist.

25

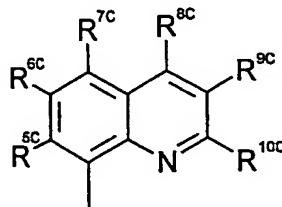
Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für R^{1B} , R^{2B} und R^{7B} gelten auch für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe.

In diesen bevorzugten Ausführungsformen ist A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem. Hierbei sind einfache Systeme bevorzugt, die leicht zugänglich und billig sind und aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

30



2-Pyridyl



8-Chinolyl

35

40

5 $R^{1C}-R^{10C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11C}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{1C}-R^{10C}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1C}-R^{10C}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

10 R^{11C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{11C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

15 Als Substituenten R^{1C} bis R^{10C} kommen die gleichen Reste, wie für R^1-R^2 beschrieben in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei vicinale Reste R^{1C} bis R^{10C} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R^{1C} bis R^{10C} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

20 Eine bevorzugte Kombination von Z und A ist dabei, wenn A ein unsubstituiertes oder substituiertes 2-Pyridyl, m gleich 1 und Z gleich CH_2 , CMe_2 oder $SiMe_2$ ist.

25 Ganz besonders einfach zugänglich und damit bevorzugte Monocyclopentadienylkomplexe sind auch solche ohne Brücke Z, bei denen m gleich 0 ist und A ein unsubstituiertes oder substituiertes 8-Chinolyl. Bevorzugt ist in diesen Komplexen R^{5C} bis R^{10C} gleich Wasserstoff, oder R^{5C} bis R^{9C} ein Wasserstoff und R^{10C} Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder Anthranyl. Diese sind einfach darstellbar und liefern gleichzeitig sehr hohe Aktivitäten.

30 Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können allein oder mit weiteren Komponenten als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Es wurden weiterhin Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend

35 A) mindestens einen erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere kationenbildende Verbindung,

40 D) optional ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und

E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

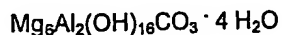
5 So kann mehr als einer der erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe gleichzeitig mit dem oder den zu polymerisierenden Olefinen in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bi-modale Produkte hergestellt werden.

10 Damit die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger B) aufgebracht werden. Weiterhin weisen die geträgerten Monocyclopentadienylkomplexe eine hohe Produktivität auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können daher optio-
 15 nal auch auf einem organischen oder anorganischen Träger B) immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate, Hydrotalcite und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol verwendet.

20 Als feste Trägermaterialien B) für Katalysatoren für die Olefinpolymerisation werden bevorzugt Kieselgele verwendet, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühtrocknete Kieselgele, bei denen es sich um sphärische Agglomerate aus kleineren
 25 granulären Partikel, den sogenannten Primärpartikeln, handelt. Die Kieselgele können dabei vor ihrer Verwendung getrocknet und/oder calciniert werden.

Ebenfalls bevorzugte Träger B) sind Hydrotalcite und calcinierte Hydrotalcite. In der Mineralogie wird als Hydrotalcit ein natürliches Mineral mit der Idealformel

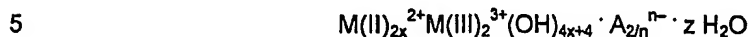
30



bezeichnet, dessen Struktur sich von derjenigen des Brucits $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ableitet. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus
 35 dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden.

40

Entsprechende Schichtstrukturen finden sich nicht nur bei Magnesium–Aluminium–Hydroxiden, sondern allgemein bei schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxiden der allgemeinen Formel



- in der M(II) ein zweiwertiges Metall wie Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und M(III) ein dreiwertiges Metall wie Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr ist, x für Zahlen von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten, A für ein interstitielles Anion und n für die Ladung des interstitiellen Anions steht, die
 10 von 1 bis 8, üblicherweise von 1 bis 4 betragen kann und z eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4 bedeutet. Als interstitielle Anionen kommen organische Anionen wie Alkoholatanionen, Alkylethersulfate, Arylethersulfate oder Glykolethersulfate, anorganische Anionen wie insbesondere Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Chlorid, Sulfat oder $B(OH)_4^-$ oder Polyoxometallanionen wie $Mo_7O_{24}^{6-}$ oder $V_{10}O_{28}^{6-}$ in Betracht. Es kann sich jedoch auch um eine Mi-
 15 schung mehrerer solcher Anionen handeln.

Dementsprechend sollen alle derartigen schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxide als Hydrotalcite im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden.

- 20 Aus Hydrotalciten lassen sich durch Calcinieren, d.h. Erwärmen, die sogenannten calcinierten Hydrotalcite herstellen, wodurch u.a. der gewünschte Gehalt an Hydroxylgruppen eingestellt werden kann. Weiterhin verändert sich auch die Struktur des Kristallaufbaus. Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 180°C. Bevorzugt ist eine Calcinierung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei
 25 Temperaturen von 250°C bis 1000°C und insbesondere von 400°C bis 700°C. Gleichzeitiges Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.

- Beim Erhitzen geben die natürlichen oder synthetischen Hydrotalcite zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcinieren, wandeln sich die
 30 Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten Hydrotalciten noch OH–Gruppen oder interstitielle Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust. Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei 200°C in einem Trockenschrank und dann für 1 Stunde bei 950°C in einem Muffelofen erhitzt wird.

- 35 Bei den als Komponente B) eingesetzten calcinierten Hydrotalciten handelt es sich somit um Mischoxide der zwei- und dreiwertigen Metalle M(II) und M(III), wobei das molare Verhältnis von M(II) zu M(III) in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,75 bis 8 und insbesondere von 1 bis 4 liegt. Weiterhin können noch übliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise an

Si, Fe, Na, Ca oder Ti und auch Chloride und Sulfate enthalten sein.

- Bevorzugte calcinierte Hydrotalcite B) sind Mischoxide, bei denen M(II) Magnesium und M(III) Aluminium ist. Entsprechende Aluminium-Magnesium-Mischoxide sind von der Fa. Condea Chemie GmbH, Hamburg unter dem Handelsnamen Puralox Mg erhältlich.

Bevorzugt sind weiterhin calcinierte Hydrotalcite, in denen die strukturelle Umwandlung nahezu oder vollständig abgeschlossen ist. Eine Calcinierung, d.h. eine Umwandlung der Struktur läßt sich beispielsweise anhand von Röntgendiffraktogrammen feststellen.

10

Die eingesetzten Hydrotalcite, calcinierten Hydrotalcite oder Kieselgele werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200 µm, vorzugsweise von 10 bis 150 µm, besonders bevorzugt von 15 bis 100 µm und insbesondere von 20 bis 70 µm eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10 cm³/g, bevorzugt von 0,2 bis 5 cm³/g, und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 800 m²/g und insbesondere von 100 bis 600 m²/g auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration Monocyclopentadienylkomplexe im fertigen Katalysatorsystem 10 bis 200 µmol, bevorzugt 20 bis 100 µmol und besonders bevorzugt 25 bis 70 µmol pro g Träger B) beträgt.

20

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe sind für sich teilweise nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente C), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Weiterhin enthält das Katalysatorsystem daher optional als Komponente C) eine oder mehrere kationenbildende Verbindung, bevorzugt mindestens eine kationenbildende Verbindung C).

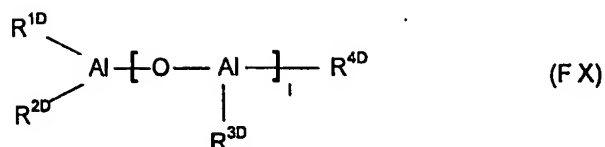
25

Geeignete kationenbildende Verbindungen C), die in der Lage sind, durch Reaktion mit dem Monocyclopentadienylkomplexe A) diesen in eine kationische Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation.

30

Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (F X) oder (F XI)

35



5



10 wobei R^{1D} - R^{4D} unabhängig voneinander eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Isobutylgruppe und I für eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 steht.

Eine insbesondere geeignete Aluminosilanverbindung ist Methylaluminosilan.

15 Die Herstellung dieser oligomeren Aluminosilanverbindungen erfolgt üblicherweise durch kontrollierte Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminosilanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß I als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminosilanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, üblicherweise mit
20 Aluminiumalkylen vorliegen. Als Komponente C) geeignete Aluminosilan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminosilanverbindungen der allgemeinen Formeln (F X) oder (F XI) auch modifizierte Aluminosilane eingesetzt werden, bei denen teilweise
25 die Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Amido-
reste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Monocyclopentadienylkomplexe A) und die Aluminosilanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminosilanverbindungen einschliesslich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem
30 Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

Als starke, neutrale Lewisäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (F XII)

35



bevorzugt, in der

40

M^{2D} ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

5 X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

10 Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (F XII), in der X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

15 Starke neutrale Lewissäuren, die sich als kationenbildende Verbindungen C) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie
20 Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

Als ionische Verbindungen mit lewis sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (F XIII)

25
$$[((M^{3D})^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+} \quad (F \text{ XIII})$$

geeignet, in denen

30 M^{3D} ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, 35 C_1-C_{28} -Alkoxy, C_6-C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silber-
5 kation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder
10 Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzu-
15 gefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.
20

Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylanilinumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.
25

Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borate und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.
30

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.
35

Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen C) sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis
40

20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Monocyclopentadienylkomplex A).

5 Geeignete kationenbildende Verbindungen C) sind auch Bor–Aluminium–Verbindungen wie Di–
[bis(pentafluorphenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor–Aluminium–Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

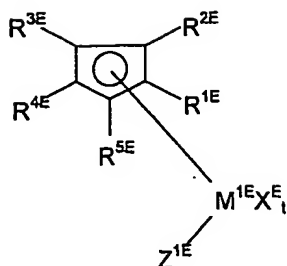
Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen C) eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und
10 eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewisäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran.

Vorzugsweise werden sowohl die Monocyclopentadienylkomplexe A) als auch die kationenbildende Verbindungen C) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C–Atomen, insbesondere Xylole, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan oder Mischungen von diesen bevorzugt sind.
15

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe A) in Kombination mit mindestens einem weiteren für die Polymerisation
20 von Olefinen geeigneten Katalysator D) erreicht werden. Daher kann als optionale Komponente D) ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren im Katalysatorsystem verwendet werden. Als Katalysatoren D) kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan und klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden in Betracht.

25 Als Komponente D) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten C), in Anwesenheit von A) und optional B) und/oder E) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es
30 sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen B) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.
35

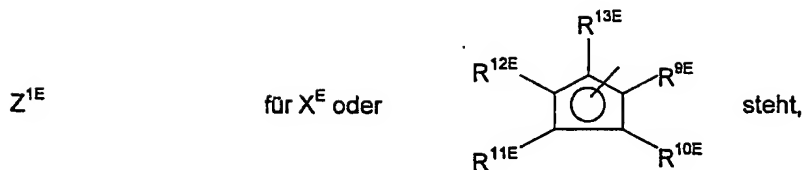
Besonders gut geeignete Komponenten D) sind auch solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Hierbei eignen sich besonders Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (F XIV)



(F XIV)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 5
- 10 M^{1E} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,
- 15 X^E Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{6E}$ oder $-NR^{6E}R^{7E}$, oder zwei Reste X^E für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und
- 20 t 1, 2 oder 3 ist, wobei t entsprechend der Wertigkeit von M^{1E} den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (F XIV) ungeladen vorliegt,
- 25 wobei
- R^{6E} und R^{7E} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und
- 30 die Reste X^E gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls miteinander verbunden sind,
- R^{1E} bis R^{5E} Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{8E})_3$ mit
- 35 R^{8E} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann und
- 40



5

wobei die Reste

R^{9E} bis R^{13E} Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14E})_3$ mit

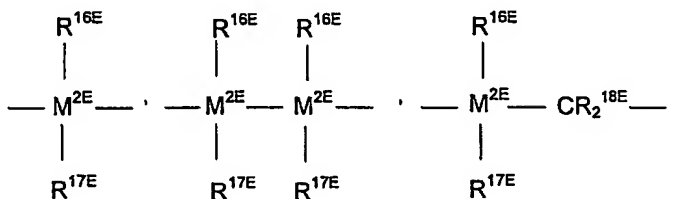
10

R^{14E} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy bedeuten,

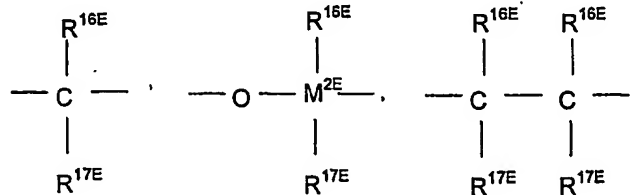
15

oder wobei die Reste R^{4E} und Z^{1E} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15E}-A^{1E}-$ bilden, in der

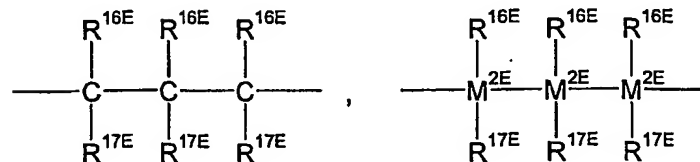
20

 R^{15E} 

25



30



35

$= BR^{16E}, = BNR^{16E}R^{17E}, = AIR^{16E}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16E}, = CO, = PR^{16E}$ oder $= P(O)R^{16E}$ ist,

wobei

40

- R^{16E} , R^{17E} und R^{18E} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoral-
 kylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 -
 C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -
 5 Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe
 oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte
 Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome
 aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und
- 10 M^{2E} Silicium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Silicium
- A^{1E} $—O—$, $—S—$, >NR^{19E} , >PR^{19E} , $—\ddot{O}—R^{19E}$, $—NR^{19E}_2$,
 15 $—PR^{19E}_2$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, he-
 terocyclisches Ringsystem bedeuten, mit
- R^{19E} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 -
 C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{20E})_3$,
- 20 R^{20E} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgrup-
 pen substituiert sein kann oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,
- v 1 oder im Fall von A^{1E} gleich ein unsubstituiertes, substituiertes oder konden-
 25 siertes, heterocyclisches Ringsystem auch 0
- oder wobei die Reste R^{4E} und R^{12E} gemeinsam eine Gruppierung $—R^{15E}—$ bilden.
- Bevorzugt sind die Reste X^E in der allgemeinen Formel (F XIV) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor,
 Brom, C_1 bis C_7 -Alkyl, oder Aralkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.
- 30 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen,
 wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen
 mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom, bevorzugt ist.
- 35 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen D) sind u.a.:
 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und
 40 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

- Als Komponente D) werden ausserdem bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

- Weitere Beispiele für besonders geeignete Katalysatoren D) sind u.a. Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilandiylbis(2-*i*-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, wobei diese Komplexe bevorzugt in der rac-Form eingesetzt werden.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

- Weiterhin bevorzugte Komponenten D) sind solche in denen die Reste R^{4E} und Z^{1E} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15E}-A^{1E}-$ bilden.

- Im Falle von A^{1E} gleich $-O-$, $-S-$, $-NR^{19E}-$ und $-PR^{19E}-$, ist M^{1E} bevorzugt Titan, besonders bevorzugt Titan in der Oxidationsstufe +4. Besonders geeignete Komplexe D) sind hierbei Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(benzyl-amino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(tert.butyl-amino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)-(adamantyl)titandichlorid oder Dimethylsilandiyl(indenyl)(tert.butyl-amino)titandichlorid.

- Im Falle von A^{1E} gleich $-O-R^{19E}$, $-NR^{19E}_2$, $-PR^{19E}_2$ oder einem unsubstituierten, substituierten oder kondensierten, heterocyclischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ist M^{1E} be-

vorzugt Titan oder Chrom, wobei besonders bevorzugt Titan in der Oxidationsstufe +3 oder +4 und Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist A^{1E} hierin ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und M^{1E} Chrom. Ganz besonders bevorzugt ist A^{1B} ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 verknüpftes Chinolyl, z.B. 8-Chinolyl, 8-(2-Methylchinolyl), 8-(2,3,4-Trimethylchinolyl), 8-(2,3,4,5,6,7-Hexamethylchinolyl), v gleich 0 und M^{1E} gleich Chrom. Bevorzugte Katalysatoren D) dieser Art sind 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)benzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

Die Herstellung derartiger funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit länger Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A-19710615).

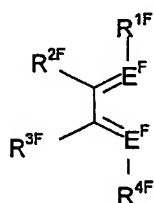
Weitere geeignete Katalysatoren D) sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid oder Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

Geignete Katalysatoren D) sind außerdem Imidochromverbindungen, worin Chrom als strukturelles Merkmal mindestens eine Imidogruppe trägt. Diese Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

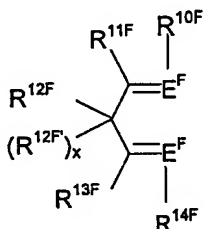
- 5 Weitere geeignete Komponenten D) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, insbesondere substituierten und unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexanen und 1,4,7-Triazacyclononanen. Bei dieser Art von Katalysatoren sind ebenfalls die Chromkomplexe bevorzugt. Bevorzugte Katalysatoren dieser Art sind [1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und [1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid.

Geeignete Katalysatoren D) sind weiterhin zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln F XV bis F XIX,

15

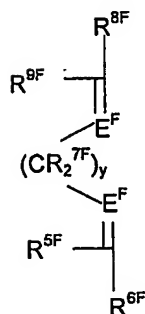


F-XV

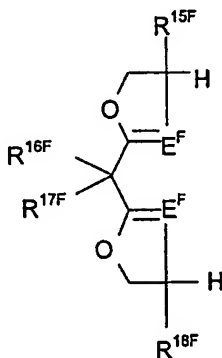


F-XVI

25

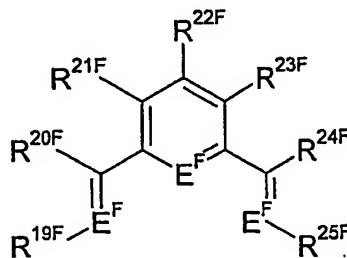


F-XVII



F-XVIII

30



F-XIX

35

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

40

E^F ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^F in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

- 5 Die Reste R^{1F} bis R^{25F} , die innerhalb eines Ligandsystems F-XV bis F-XIX gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

- | | | |
|----|--|---|
| 10 | R^{1F} und R^{4F} | unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^F benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist, |
| 15 | R^{2F} und R^{3F} | unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2F} und R^{3F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können, |
| 20 | R^{6F} und R^{8F} | unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, |
| 25 | R^{5F} und R^{9F} | unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, |
| 30 | R^{7F} | wobei R^{6F} und R^{5F} bzw. R^{8F} und R^{9F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, |
| 35 | R^{10F} und R^{14F} | unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, |
| 40 | R^{11F} , R^{12F} , $R^{12F'}$ und R^{13F} | unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11A} , R^{12A} , $R^{12A'}$ und R^{13A} zusammen ein Ringsystem bilden können, |
| | R^{15F} und R^{18F} | unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, |

- R^{16F} und R^{17F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 5 R^{19F} und R^{25F} unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei die organischen Reste R^{19F} und R^{25F} auch durch Halogene substituiert sein können,
- 10 R^{20F} - R^{24F} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{26F}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{20F} - R^{24F} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{20F} - R^{24F} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 15 R^{26F} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{26F} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.
- 20 x für 0 oder 1, wobei F-XVI für x gleich 0 negativ geladen ist und
- y für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.
- 25 Besonders geeignete sind Übergangsmetallkomplexe mit Fe, Co, Ni, Pd oder Pt als Zentralmetall und Liganden der Formel F-XV. Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:
- 30 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dimethyl,
- 40

ten-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl

- 5 Besonders geeignete Verbindungen F-XIX sind auch solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und WO 98/27124 beschrieben sind. R^{19F} und R^{25F} sind in F-XIX bevorzugt Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, insbesondere 2,3- oder 2,6-Dimethylphenyl, -Diisopropylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl. Gleichzeitig sind R^{20F} und R^{24F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl. R^{21F} und R^{23F} sind bevorzugt Wasserstoff und R^{22F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Bevorzugt sind Komplexe der Liganden F-XIX mit Übergangsmetallen Fe, Co oder Ni, insbesondere Fe. Besonders bevorzugt sind 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)cobaltdichlorid und 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid.

- 25 Als Katalysatoren D) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylaminen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Katalysatoren D) einsetzen

- Durch derartige Kombinationen von Komponenten A) und D) können z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens Monocyclopentadienylkomplex A) in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator D) und gewünschtenfalls ein oder mehreren kationenbildenden Verbindungen C) verwendet. Hierbei sind je nach Katalysatorkombinationen A) und D) ein oder mehrere kationenbildende Verbindungen vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren D) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Komplex A) verwendet werden. Als Komponente D) können auch Mischungen ver-

schiedener Katalysatoren eingesetzt werden.

Das Katalysatorsystem kann als weitere Komponente E) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (F-XX),

5



in der

10

M^G Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R^{1G} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

15

R^{2G} und R^{3G} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

20 r^G eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s^G und t^G ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r^G + s^G + t^G$ der Wertigkeit von M^G entspricht,

25

enthalten, wobei die Komponente E) nicht identisch mit der Komponente C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (F-XX) eingesetzt werden.

30 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (F-XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen M^G Lithium; Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{2G} und R^{3G} für C_1 - C_{20} -Alkyl stehen.

35 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (F-XX) sind Methylithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, insbesondere n-Butyl-n-octylmagnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethyl-

40 aluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Me-

thylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

- 5 Wenn eine Metallverbindung E) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^G aus Formel (F-XX) zu Übergangsmetall aus Monocyclopentadienylverbindung A) von 2000:1 bis 0,1:1, bevorzugt von 800:1 bis 0,2:1 und besonders bevorzugt von 100:1 bis 1:1 beträgt.
- 10 Bevorzugt wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mindestens eine der Komponenten A) zusammen mit C) auf dem Träger B) durch Physisorption oder auch durch eine chemische Reaktion, das bedeutet eine kovalente Anbindung der Komponenten, mit reaktiven Gruppen der Trägeroberfläche fixiert. Die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), Komponente A) und gegebenenfalls Komponente C) ist beliebig.
- 15 A) und C) können unabhängig voneinander oder auch gleichzeitig oder vorvermischt zu B) zugegeben werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Monocyclopentadienylkomplex A) in einem geeigneten Lösungsmittel mit der kationenbildenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei üblicherweise ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem gegebenenfalls vorbehandelten Träger B) in Kontakt gebracht, und das Lösungsmittel vollständig oder teilweise entfernt. Bevorzugt erhält man dann einen Feststoff in Form eines frei fließenden Pulvers. Beispiele für die technische Realisierung

20 des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Einer weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die kationenbildende Verbindung C) auf dem Träger B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte kationenbildende Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) in Kontakt zu bringen.

- 30 Die Komponente D) kann ebenfalls in beliebiger Reihenfolge mit den Komponenten A) und optional B), C) und E) umgesetzt werden. Bevorzugt wird D) zuerst mit Komponente C) in Kontakt gebracht und danach mit den Komponenten A) und B) und eventuell weiterem C) wie weiter oben verfahren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird ein Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben dargestellt und dieser während, zu Beginn oder kurz vor der Polymerisation mit der Komponente E) in Kontakt gebracht. Bevorzugt wird
- 35 E) zuerst mit dem zu polymerisierenden alpha-Olefin in Kontakt gebracht und anschließend der Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben, zugegeben.

Der Monocyclopentadienylkomplex A) kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Komponenten C) und/oder D) in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Komponenten C) vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Komponenten C) und/oder D) nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:1000, bevorzugt 1:1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Acrolein, Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril oder Vinylester, beispielsweise Vinylacetat sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert.

Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.,

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugt werden Monomermischungen mit mindestens 50 mol-% Ethylen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder Buten.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht.

Die Polymerisationen werden üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 350°C und unter Drücken von 0,5 bis 4000 bar bei mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung der Polymerisationen hängen stark von der Polymerisationsmethode ab. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 320°C, insbesondere zwischen 220 und 290°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise iso-Butan, oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -20 bis 115°C, der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden. Die Gasphasenpolymerisation wird i.a. im Bereich von 30 bis 125°C durchgeführt.

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensions-

polymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zwei-Phasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin können bei den Polymerisationen auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molmassen M_w im Bereich von etwa 56 bis 3000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

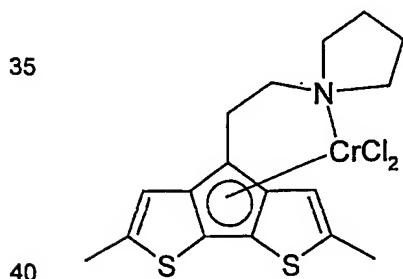
Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate von Olefinen vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine sehr hohe Produktivität bei der Polymerisation von Olefinen aufweisen, Vorteile bei der Aufarbeitung der Polymerisate nach der Polymerisation bieten, und zu deutlich weniger Problemen im Hinblick auf Katalysatorrückstände im Polymerisat führen. Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate eignen sich bevorzugt für solche Anwendungen, die eine hohe Produktreinheit erfordern. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeigen ausserdem auch bei relativ niedrigem molaren Verhältnis von Alumoxan zu Organoübergangsmetall eine sehr gute Aktivität.

Beispiele

Beispiel 1

Darstellung von 1-Pyrrolidin-2-[(2,5-dimethyl-thieno[3',2':3,4]cyclopenta[1,2-b]thiophen-7-yl)ethan]dichlorocromium



a) Darstellung des Ligandsystems 1-Pyrrolidin-2-[(2,5-dimethyl-7*H*-thieno[3',2':4,5]cyclopenta[*b*]thiophen)ethan

5 Eine Lösung von 0,95 g (4,5 mmol) 2,5-Dimethyl-7*H*-thieno[3',2':3,4]cyclopenta[1,2-*b*]thiophen in 50 ml Diethylether wurde auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 2,8 ml (4,5 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man liess die entstandene Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch 45 Minuten bei Raumtemperatur. Dann wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 0,6 g (4,5 mmol) 1-Chloro-2-(1-pyrrolyl)ethan in 20 ml Diethylether zugetropft. An-
10 schliessend liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Zur so erhaltenen Suspension wurden bei Raumtemperatur 2,8 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexane (entspricht 4,5 mmol *n*-Butyllithium) gegeben, worauf sich ein Niederschlag
15 bildete. Der Niederschlag wurde abgetrennt und zweimal mit Hexan gewaschen. Er kann entweder direkt mit dem Chromtrichlorid umgesetzt werden, oder ergibt hydrolysiert den Liganden. Dazu wurde der Niederschlag 30 ml wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, zu dieser Mischung 50 ml Diethylether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert und die organischen Phasen
20 kombiniert. Die kombinierte organische Phase wurde mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschliessend über eine kurze Säule über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und trocknen im Hochvakuum wurden 1,14 g (84% Ausbeute) des Liganden als rot-braunes Öl erhalten.

NMR-Daten von 1-Pyrrolidin-2-[(2,5-dimethyl-7*H*-thieno[3',2':4,5]cyclopenta[*b*]thiophen)-ethan

25 ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, δ): 6,76 (q, 2H), 3,95 (t, 1H), 2,68 (m, 2H), 2,62 (m, 4H), 2,55 (s, 6H), 2,10 (q, 2H), 1,83 (m, 4H);

b) Darstellung von 2-Pyrrolidin-1-[2-(2,5-dimethyl-thieno[3',2':4,5]cyclopenta[*b*]thiophen-7-yl)ethan]chromdichlorid

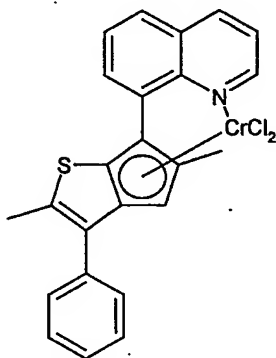
30 Zu einer Lösung von 1,0 g (3,3 mmol) von 1-Pyrrolidin-2-[(2,5-dimethyl-7*H*-thieno[3',2':4,5]cyclopenta[*b*]thiophen-7-yl)ethan in 50 ml Toluol wurden bei -78°C 2,1 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben. Anschliessend liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde dann erneut auf -78°C abgekühlt und 1,3 g (3,3 mmol) CrCl₃·3THF
35 zugegeben. Man liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen, eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren und dann eine weitere Stunde bei 50°C. Die Lösung wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel auf ein Volumen von 10 ml entfernt. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde auf -30°C abgekühlt, der entstandene Niederschlag nach einem Tag abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und
40 getrocknet. Es konnten 0,61 g des Chromkomplexes isoliert werden.

Beispiel 2

Darstellung von 6-(8-Chinoly)-2,5-dimethyl-3-phenyl-[cyclopenta[b]thiophen]chromdichlorid

5

10



a) Darstellung des Liganden 6-(8-Chinoly)-2,5-dimethyl-3-phenyl-[4-H-cyclopenta[b]thiophen]

- 15 Eine Lösung von 1,16 g 8-Bromchinolin (5,6 mmol) in 15 ml THF wurde auf -80°C gekühlt und mit 3,5 ml einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (5,6 mmol) versetzt. Anschliessend liess man das entstandene Reaktionsgemisch weitere 20 Minuten bei -80°C rühren und gab dann eine Lösung von 1,35 g 4,5-Dihydro-2,5-dimethyl-2-phenyl-(cyclopenta[b]thiophen-6-on) (5,6 mmol) in 5 ml THF zu. Man liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und 10 weitere Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die so erhaltene Mischung wurde auf Eiswasser gegossen, die wässrige Phase mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschliessend entfernt. Man erhielt 1,1 g eines braunen Öls (ein Alkohol). Das Öl wurde mit 0,3 g Jod und 50 ml Benzol und das so erhaltene Gemisch 0,5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur
- 20 wurde die Mischung mit Natriumcarbonat gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Eluat von Toluol/Ethylacetat 1/1 mit Kieselgel als stationäre Phase gereinigt. Man erhielt 0,96 g des Liganden (48 % Ausbeute bezogen auf 8-Bromchinolin).

- 30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) des Liganden: 9,03 (m, 1H); 8,26 (m, 1H); 7,98 (m, 1H); 7,81 (m, 1H); 7,65 (m, 1H); 7,50-7,30 (m, 6H); 3,48 (s, 2H); 2,50 (s, 3H); 2,17 (s, 3H).

b) Darstellung von 6-(8-Chinoly)-2,5-dimethyl-3-phenyl-[cyclopenta[b]thiophen]chromdichlorid

- Zu einer Lösung von 0,73 g (2,1 mmol) 6-(8-Chinoly)-2,5-dimethyl-3-phenyl-[4-H-cyclopenta[b]thiophen] in 20 ml Diethylether wurden bei -30°C 1,4 ml einer 1,6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether zugegeben. Anschliessend liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf -70°C abgekühlt und 0,86 g (2,3 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ zugegeben. Man liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen, 6
- 40 weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren und gab dann 50 ml Methylenchlorid zu. Die Lösung

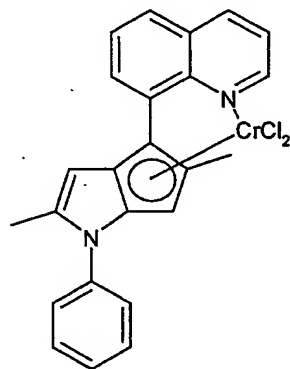
wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel bis auf ein Volumen von 3 ml entfernt. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde auf -30°C abgekühlt, der entstandene Niederschlag nach einem Tag abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Es konnten 0,22 g des Chromkomplexes isoliert werden (21%).

5

Beispiel 3

Darstellung von 4-(8-Chinolyl)-2,5-dimethyl-1-phenyl-[cyclopenta[b]pyrrol]chromdichlorid

10



15

a) Darstellung des Ligandsystems 4-(8-Chinolyl)-2,5-dimethyl-7-H-1-phenyl-[cyclopenta[b]pyrrol]

20 Eine Lösung von 10,4 g 8-Bromchinolin (50 mmol) in 100 ml THF wurde auf -80°C gekühlt und mit 20 ml einer 2,5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (50 mmol) versetzt. Anschliessend liess man das entstandene Reaktionsgemisch weitere 15 Minuten bei -80°C rühren und gab dann eine Lösung von 11,3 g 5,6-Dihydro-2,5-dimethyl-1-phenyl-(cyclopenta[b]pyrrol-4-on) (50 mmol) in 30 ml THF zu. Man liess man das entstandene Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschliessend 3 weitere Stunden unter Rückfluss. Die so erhaltene Mischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und dann mit Eis und dann Salzsäure bis etwa pH 1 versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Ammoniaklösung bis etwa pH 9 versetzt, mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschliessend entfernt. Das so erhaltene Produkt wurde mit Salzsäure bis pH 0 versetzt und die Mischung 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Neu-

25

30

40

b) Darstellung von 4-(8-Chinolyl)-2,5-dimethyl-1-phenyl-[cyclopenta[b]pyrrol]chromdichlorid

Zu einer Lösung von 0,13 g (3,1 mmol) Kaliumhydrid in 60 ml THF wurden 1,0 g (3 mmol) 4-(8-Chinolyl)-2,5-dimethyl-7-H-1-phenyl-[cyclopenta[b]pyrrol] zugegeben. Anschliessend liess man das entstandene eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren und dann 1,12 g (3 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ zugegeben. Man liess man das entstandene 15 weitere Stunden bei Raumtemperatur rühren und gab dann 50 ml Methylenchlorid zu. Die Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Lösung von unlöslichen

Bestandteilen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 0,84 g des Chromkomplexes (61%) erhalten.

Beispiel 4

5 a) Trägervorbehandlung

100 g ES 70 X, ein sprühgetrocknetes Kieselgel der Fa. Crosfield wurden 6 h bei 130°C im Vakuum ausgeheizt.

10 b) Trägerung

35 mg des Komplexes aus Beispiel 1 (82,1 mmol) wurden mit 4,32 ml einer 4,75 M Lösung von MAO in Toluol der Firma Albemarle versetzt und 15 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde innerhalb von 10 min zu 2 g des Trägermaterials ES 70 X aus Beispiel 4a) gegeben und 60 min nachgerührt. Danach wurde der Katalysator bei Raumtemperatur bei 10⁻³ mbar getrocknet.

Beispiel 5

Polymerisation

20 In einen 1l-Autoklaven, der mit Argon inertisiert worden war, wurden 400 ml Isobutan und 2 ml einer Triisoprenylaluminium-Lösung in Heptan (entsprechend 75 mg Triisoprenylaluminium) gegeben und schließlich 13,8 mg des in Beispiel 4 b) erhaltenen Katalysatorfeststoffs zudosiert. Es wurde 60 min bei 40 bar Ethylendruck und 70°C polymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des Drucks abgebrochen und das Produkt durch das Bodenventil ausgetragen. Es wurden 72 g Polyethylen erhalten.

25 Produktivität: 520 g PE/g Katalysatorfeststoff

30

35

40

Patentansprüche

1. Monocyclopentadienylkomplex, welcher folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $(HCp)_nM$ enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

5

HCp ein Cyclopentadienyl-System mit mindestens einem kondensierten Heterocyclus

Y ein an HCp gebundener Substituent, enthaltend mindestens einen neutralen Donor, welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält

10

M ein Metall der Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems

n 1, 2 oder 3
- 15 2. Monocyclopentadienylkomplex nach Anspruch 1, worin der Donor in Y intramolekular an M gebunden ist.
3. Monocyclopentadienylkomplex nach den Ansprüchen 1 oder 2, der allgemeinen Formel $(HCp)YMX_k$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

20

HCp ein Cyclopentadienyl-System mit mindestens einem kondensierten Heterocyclus

Y ein an HCp gebundener Substituent, enthaltend mindestens einen neutralen Donor, welcher ein Atom der Gruppen 14 oder 15 des Periodensystems enthält

25

M ein Metall der Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^1R^2 , OR^1 , SR^1 , SO_3R^1 , $OC(O)R^1$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

30

R^1 - R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^3_3 , wobei die organischen Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^1 - R^2 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

35

R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und

40

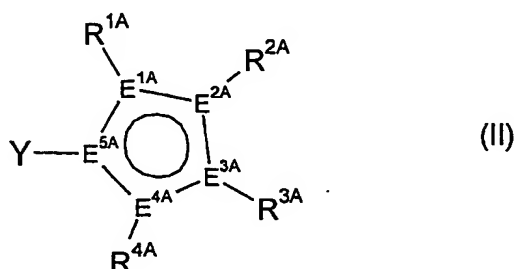
je zwei Reste R^3 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

k 1, 2, oder 3 ist.

5

4. Monocyclopentadienylkomplex nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin HCP und Y einen Liganden (HCP-Y) der Formel II bilden:

10



15

, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

20 $E^{1A}-E^{5A}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Phosphor

25 $R^{1A}-R^{4A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{6A}_3 , wobei die organischen Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, mit der Bedingung, dass mindestens zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus den Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält.

30

5. Monocyclopentadienylkomplex nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin Y ein Substituent der allgemeinen Formel $-Z_m-A$ ist, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

35 Z eine divalente Brücke zwischen A und HCP

35

A NR^4R^5 , PR^4R^5 , OR^4 , SR^4 oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

40 R^4-R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,

SiR^6_3 , wobei die organischen Reste R^4 - R^5 auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^4 - R^5 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

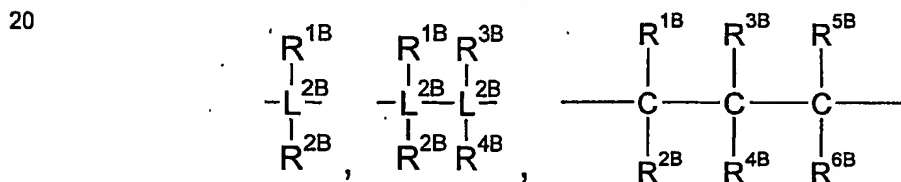
- 5 R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^6 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 10 m 1 ist, oder wenn A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, auch 0 sein kann.

6. Monocyclopentadienylkomplex nach Anspruch 5, worin

- 15 m 1,

A NR^4R^5 , PR^4R^5 , OR^4 oder SR^4 ist und

Z eine divalente Brücke ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



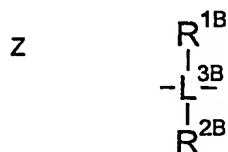
- 25 wobei
 $\text{L}^{2\text{B}}$ unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

- $\text{R}^{1\text{B}}$ - $\text{R}^{6\text{B}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder $\text{SiR}^{7\text{B}}_3$ bedeutet, wobei die organischen Reste $\text{R}^{1\text{B}}$ - $\text{R}^{6\text{B}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste $\text{R}^{1\text{B}}$ - $\text{R}^{6\text{B}}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 30

- $\text{R}^{7\text{B}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste $\text{R}^{7\text{B}}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.
- 35

7. Monocyclopentadienylkomplex nach Anspruch 5, worin

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ring-system und



wobei

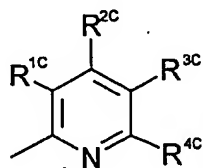
L^{3B} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

R^{1B} - R^{2B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{7B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{2B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R^{1B} - R^{2B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

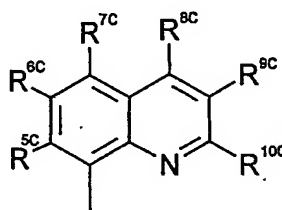
R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

m 0 oder 1 ist.

8. Monocyclopentadienylkomplex nach Anspruch 5 oder 7, worin A



2-Pyridyl



8-Chinolyl

ist, wobei

R^{1C} - R^{10C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11C}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1C} - R^{10C} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1C} - R^{10C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

R^{11C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{11C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

5

9. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend

A) mindestens einen Monocyclopentadienylkomplex gemäss den Ansprüchen 1 bis 8,

10

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere kationenbildende Verbindung,

D) optional weitere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und

15

E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

10. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach Anspruch 9 und hinzupolymerisiert ein oder mehrere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:1000 bezogen auf das Katalysatorsystem.

20

11. Verwendung eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 9 oder 10 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

25

12. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 9 oder 10.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 02/10117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 10 615 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 17 September 1998 (1998-09-17) page 3; example IV page 2, line 26	1-12
Y	WO 98 37106 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 27 August 1998 (1998-08-27) page 9, line 10 - line 33	1-12
Y	WO 01 12641 A (SCHWEIER GUENTHER ; BASF AG (DE); ENDERS MARKUS (DE); HACK JOHANNES) 22 February 2001 (2001-02-22) page 3, line 5 - line 24 page 4, line 22 - line 23 page 8, line 5 - line 13 examples 6-9	8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2002

Date of mailing of the international search report

05/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In . onal Application No
PCT/EP 02/10117

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 44318 A (BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V ;EWEN JOHN A (US); ELDER MICHAEL J () 21 June 2001 (2001-06-21) siehe die Beispiele ---	1-12
Y	WO 99 24446 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV ;BAGROV VLADIMIR V (RU); NIFANT EV I) 20 May 1999 (1999-05-20) examples 32,34,37 ---	1-12
Y	WO 01 47939 A (RESCONI LUIGI ;GUIDOTTI SIMONA (IT); BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V) 5 July 2001 (2001-07-05) examples 26-29 ---	1-12
Y	WO 98 22468 A (OHIO STATE RES FOUND) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application page 59, line 8 - line 21 page 60, line 20 -page 61, line 10 page 62, line 14 -page 63, line 4 ---	1-12
Y	DOEHRING ET AL: "Donor-Ligand-Substituted Cyclopentadienylchromium(III) Complexes: A New Class of Alkene Polymerization Catalyst. 1. Amino-Substituted Systems" ORGANOMETALLICS, WASHINGTON, DC, US, vol. 19, no. 4, 2000, pages 388-402, XP002150580 ISSN: 0276-7333 the whole document ---	1-12
A	RUBLE J C ET AL: "CHIRAL PI-COMPLEXES OF HETEROCYCLES WITH TRANSITION METALS: A VERSATILE NEW FAMILY OF NUCLEOPHILIC CATALYSTS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 61, 1996, pages 7230-7231, XP000985932 ISSN: 0022-3263 cited in the application the whole document ---	1-12
A	WO 01 53360 A (RESCONI LUIGI ;GUIDOTTI SIMONA (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); GRANDI) 26 July 2001 (2001-07-26) the whole document ---	1-12
P,Y	WO 02 31001 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH ;MIHAN SHAHRAM (DE); GOEHRE JAN (DE); LIL6) 18 April 2002 (2002-04-18) page 1, line 5 - line 20 page 9, line 9 - line 15 ---	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19710615 A	17-09-1998	DE 19710615 A1	17-09-1998
		CA 2260003 A1	05-02-1998
		WO 9804570 A1	05-02-1998
		EP 0915896 A1	19-05-1999
		JP 2000516649 T	12-12-2000
		US 6255418 B1	03-07-2001
WO 9837106 A	27-08-1998	US 6451938 B1	17-09-2002
		DE 69802500 D1	20-12-2001
		DE 69802500 T2	27-06-2002
		EP 0963382 A1	15-12-1999
		ES 2167870 T3	16-05-2002
		JP 2001512523 T	21-08-2001
		WO 9837106 A1	27-08-1998
WO 0112641 A	22-02-2001	US 6437161 B1	20-08-2002
		AU 6569100 A	13-03-2001
		BR 0013223 A	04-06-2002
		WO 0112641 A1	22-02-2001
		EP 1212333 A1	12-06-2002
WO 0144318 A	21-06-2001	US 6444833 B1	03-09-2002
		AU 3007901 A	25-06-2001
		BR 0010043 A	22-01-2002
		CN 1347424 T	01-05-2002
		WO 0144318 A1	21-06-2001
		EP 1153047 A1	14-11-2001
		PL 349318 A1	15-07-2002
WO 9924446 A	20-05-1999	AU 1870999 A	31-05-1999
		BR 9807103 A	16-05-2000
		CN 1249756 T	05-04-2000
		WO 9924446 A1	20-05-1999
		EP 0952978 A1	03-11-1999
		HU 0001331 A2	28-08-2000
		JP 2001508083 T	19-06-2001
		NO 993398 A	09-09-1999
		PL 334470 A1	28-02-2000
		TR 9901908 T1	21-02-2000
		US 6451724 B1	17-09-2002
		ZA 9810179 A	07-05-1999
WO 0147939 A	05-07-2001	AU 2843301 A	09-07-2001
		BR 0010277 A	15-01-2002
		CN 1348459 T	08-05-2002
		WO 0147939 A1	05-07-2001
		EP 1157027 A1	28-11-2001
WO 9822468 A	28-05-1998	AU 5456198 A	10-06-1998
		WO 9822468 A1	28-05-1998
		US 5919935 A	06-07-1999
WO 0153360 A	26-07-2001	AU 3729501 A	31-07-2001
		BR 0105177 A	15-01-2002
		CN 1372571 T	02-10-2002
		WO 0153360 A1	26-07-2001
		EP 1159310 A1	05-12-2001
		US 2002147286 A1	10-10-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10117

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0231001	A	18-04-2002	AU 1229102 A	22-04-2002
			WO 0231001 A1	18-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

RLI/EP 02/10117

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 44318 A (BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V ;EWEN JOHN A (US); ELDER MICHAEL J () 21. Juni 2001 (2001-06-21) siehe die Beispiele ----	1-12
Y	WO 99 24446 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV ;BAGROV VLADIMIR V (RU); NIFANT EV I) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Beispiele 32,34,37 ----	1-12
Y	WO 01 47939 A (RESCONI LUIGI ;GUIDOTTI SIMONA (IT); BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Beispiele 26-29 ----	1-12
Y	WO 98 22468 A (OHIO STATE RES FOUND) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 59, Zeile 8 - Zeile 21 Seite 60, Zeile 20 -Seite 61, Zeile 10 Seite 62, Zeile 14 -Seite 63, Zeile 4 ----	1-12
Y	DOEHRING ET AL: "Donor-Ligand-Substituted Cyclopentadienylchromium(III) Complexes: A New Class of Alkene Polymerization Catalyst. 1. Amino-Substituted Systems" ORGANOMETALLICS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 19, Nr. 4, 2000, Seiten 388-402, XP002150580 ISSN: 0276-7333 das ganze Dokument ----	1-12
A	RUBLE J C ET AL: "CHIRAL PI-COMPLEXES OF HETEROCYCLES WITH TRANSITION METALS: A VERSATILE NEW FAMILY OF NUCLEOPHILIC CATALYSTS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 61, 1996, Seiten 7230-7231, XP000985932 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-12
A	WO 01 53360 A (RESCONI LUIGI ;GUIDOTTI SIMONA (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); GRANDI) 26. Juli 2001 (2001-07-26) das ganze Dokument ----	1-12
P,Y	WO 02 31001 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH ;MIHAN SHAHRAM (DE); GOEHRE JAN (DE); LILG) 18. April 2002 (2002-04-18) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 20 Seite 9, Zeile 9 - Zeile 15 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19710615	A	17-09-1998	DE 19710615 A1	17-09-1998
			CA 2260003 A1	05-02-1998
			WO 9804570 A1	05-02-1998
			EP 0915896 A1	19-05-1999
			JP 2000516649 T	12-12-2000
			US 6255418 B1	03-07-2001
WO 9837106	A	27-08-1998	US 6451938 B1	17-09-2002
			DE 69802500 D1	20-12-2001
			DE 69802500 T2	27-06-2002
			EP 0963382 A1	15-12-1999
			ES 2167870 T3	16-05-2002
			JP 2001512523 T	21-08-2001
			WO 9837106 A1	27-08-1998
WO 0112641	A	22-02-2001	US 6437161 B1	20-08-2002
			AU 6569100 A	13-03-2001
			BR 0013223 A	04-06-2002
			WO 0112641 A1	22-02-2001
			EP 1212333 A1	12-06-2002
WO 0144318	A	21-06-2001	US 6444833 B1	03-09-2002
			AU 3007901 A	25-06-2001
			BR 0010043 A	22-01-2002
			CN 1347424 T	01-05-2002
			WO 0144318 A1	21-06-2001
			EP 1153047 A1	14-11-2001
			PL 349318 A1	15-07-2002
WO 9924446	A	20-05-1999	AU 1870999 A	31-05-1999
			BR 9807103 A	16-05-2000
			CN 1249756 T	05-04-2000
			WO 9924446 A1	20-05-1999
			EP 0952978 A1	03-11-1999
			HU 0001331 A2	28-08-2000
			JP 2001508083 T	19-06-2001
			NO 993398 A	09-09-1999
			PL 334470 A1	28-02-2000
			TR 9901908 T1	21-02-2000
			US 6451724 B1	17-09-2002
			ZA 9810179 A	07-05-1999
WO 0147939	A	05-07-2001	AU 2843301 A	09-07-2001
			BR 0010277 A	15-01-2002
			CN 1348459 T	08-05-2002
			WO 0147939 A1	05-07-2001
			EP 1157027 A1	28-11-2001
WO 9822468	A	28-05-1998	AU 5456198 A	10-06-1998
			WO 9822468 A1	28-05-1998
			US 5919935 A	06-07-1999
WO 0153360	A	26-07-2001	AU 3729501 A	31-07-2001
			BR 0105177 A	15-01-2002
			CN 1372571 T	02-10-2002
			WO 0153360 A1	26-07-2001
			EP 1159310 A1	05-12-2001
			US 2002147286 A1	10-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 02/10117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0231001 A	18-04-2002	AU 1229102 A	22-04-2002
		WO 0231001 A1	18-04-2002